

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-190793

(43)Date of publication of application : 08.07.2003

(51)Int.Cl.

B01J 23/89

B01D 53/86

B01D 53/94

B01J 35/04

F01N 3/02

F01N 3/24

(21)Application number : 2001-390262

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 21.12.2001

(72)Inventor : KAKIHANA MASARU

## (54) FILTER TYPE CATALYST FOR PURIFYING DIESEL EXHAUST GAS

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a filter type catalyst for purifying diesel exhaust gas which improves the particulate oxidation velocity.

SOLUTION: The filter type catalyst for purifying diesel exhaust gas is a ceramic honeycomb structure and has a filter main body having a gas inlet port, a gas outlet port, and the partition wall of a filter, and an exhaust gas purifying layer which includes a porous oxide containing a NOX adsorptive agent, an oxidation catalytic material carried by the NOX adsorptive agent, and at least a Ce element, at least in the surface of the partition wall of the filter on which the gas inlet port is segmented. The NOX adsorptive agent of the exhaust gas purifying layer adsorbs NOX at a low temperature and desorbs the NOX at a high temperature, and the desorbed NOX oxidizes particulates, and also the porous oxide containing the oxidation catalytic material and the Ce element oxidizes the particulates.

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A ceramic honeycomb structured body comprising:

A gas stream ON hole.

An effluence-of-gas hole.

A filter body with a filter barrier which divides this gas stream ON hole and this effluence-of-gas hole, and serves as a filter in the case of gas stream Tooru.

A porosity oxide which contains Ce element at least with NO<sub>x</sub> adsorbent and oxidation catalyst material supported by this NO<sub>x</sub> adsorbent in a field of this filter barrier which divides this gas stream ON hole at least.

[Claim 2]The filter type catalyst for diesel emission gas purification according to claim 1, wherein oxidation catalyst material supported by said NO<sub>x</sub> adsorbent is the precious metals.

[Claim 3]The filter type catalyst for diesel emission gas purification according to claim 2, wherein said precious metals are at least one sort chosen from Pd and Pt.

[Claim 4]The filter type catalyst for diesel emission gas purification according to claim 3, wherein said precious metals are colloid.

[Claim 5]The filter type catalyst for diesel emission gas purification according to claim 4, wherein said precious metals are Pd-Pt compound colloid.

[Claim 6]The filter type catalyst for diesel emission gas purification according to any one of claims 1 to 5, wherein said exhaust gas purifying layer contains further oxidation catalyst material supported by said porosity oxide.

[Claim 7]The filter type catalyst for diesel emission gas purification according to claim 6, wherein oxidation catalyst material supported by said porosity oxide is a transition metal.

[Claim 8]The filter type catalyst for diesel emission gas purification according to any one of claims 1 to 7, wherein at least one sort chosen from La, K, and Ca is added by said NO<sub>x</sub> adsorbent.

[Claim 9]The filter type catalyst for diesel emission gas purification according to any one of claims 1 to 8, wherein said exhaust gas purifying layer contains further at least one sort chosen from an alkaline metal, alkaline-earth metals, and a rare earth element.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the catalyst for diesel emission gas purification which purifies the detrimental constituent in exhaust gas while carrying out the collection of the particulate (particulate matter) contained in the exhaust gas from a diesel power plant.

[0002]

[Description of the Prior Art]About a gasoline engine, the detrimental constituent in exhaust gas is decreasing certainly by severe regulation of exhaust gas, and progress of the art in which it can be coped with. However, about the diesel power plant, progress of art is also behind also in regulation from the unique situation that a detrimental constituent is discharged as a particulate (particulate matter: sulfur-systems particles, such as carbon particles and sulfate, the amount hydrocarbon particles of polymers), compared with the gasoline engine.

[0003]As a diesel-particulate filter for diesel power plants currently developed by the present, it roughly divides and the trap type diesel-particulate filter (wall flow) and the diesel-particulate filter (straight flow) of the open type are known. Among these, as a trap type diesel-particulate filter, the \*\*\*\*\* type honeycomb body made from ceramics (diesel particulate filter (referred to as DPF below)) is known. This DPF divides the gas stream ON side cell which carried out the weather strip of the opening of the cell downstream end of a ceramic honeycomb structured body, the effluence-of-gas side cell which carried out the weather strip of the opening of a cell upstream end, and the gas stream ON side cell and the effluence-of-gas side cell, and has the cell partitions used as the filter in the case of gas stream Tooru.

Discharge is controlled by filtering exhaust gas by the fine pores of cell partitions, and catching a particulate to cell partitions.

[0004]Furthermore, in recent years, a coated layer is formed in the cell partitions of DPF from alumina etc., and the continuously regenerating DPF which supported the oxidation catalyst of platinum (Pt) etc. to the coated layer is developed. Since the caught particulate oxidizes and burns at low temperature comparatively according to an oxidation catalyst according to this continuously regenerating DPF, DPF is renewable by burning a particulate continuously with catching simultaneously with catching. There is an advantage that this continuously regenerating DPF has small heat stress which acts on DPF since it can burn while there are little catalytic reaction's arising at low temperature comparatively and particulate collection volume, and breakage by heat is prevented.

[0005]Various things are known as such a continuously regenerating DPF. For example, the catalyst monolith object and DPF which make  $\text{NO}_x$  generate from exhaust gas are independently provided in JP,3012249,B, A catalyst monolith object is arranged on the filter upper stream, and the particulate stripper which oxidizes the particulate caught by downstream DPF by  $\text{NO}_x$  produced there is indicated. The coat of the oxidation catalyst which supported the platinum metal to the alkali earth metal oxide is carried out to DPF, and the particulate continuation oxidation filter using the reaction between the solid-solids which happen between a particulate and catalyst metal is indicated by JP,7-106290,B.

[0006]However, still in such a continuously regenerating DPF, the particulate oxidation rate was not enough.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention was made in consideration of the above-mentioned situation, and an object of this invention was to acquire the filter type catalyst for diesel emission gas purification which raised the particulate oxidation rate.

[0008]

[Means for Solving the Problem] A filter type catalyst for diesel emission gas purification of this invention which solves said technical problem, Are a ceramic honeycomb structured body and A gas stream ON hole and an effluence-of-gas hole, A filter body with a filter barrier which divides this gas stream ON hole and this effluence-of-gas hole, and serves as a filter in the case of gas stream Tooru, In a field of this filter barrier which divides this gas stream ON hole at least, it has an exhaust gas purifying layer containing  $\text{NO}_x$  adsorbent, oxidation catalyst material supported by this  $\text{NO}_x$  adsorbent, and a porosity oxide which contains Ce element at least.

[0009] An exhaust gas purifying layer which constitutes this diesel exhaust gas filter type catalyst, It is desorbed from  $\text{NO}_x$  at an elevated temperature,  $\text{NO}_x$  adsorbent which constitutes the exhaust gas purifying layer adsorbs  $\text{NO}_x$  at low temperature,  $\text{NO}_x$  from which it was desorbed oxidizes and removes a particulate, and it is returned to  $\text{N}_2$  and  $\text{NO}_x$  is purified.

[0010] As for oxidation catalyst material supported by the above-mentioned  $\text{NO}_x$  adsorbent, it is preferred that it is the precious metals, and, as for these precious metals, it is more preferred that it is at least one sort chosen from Pd and Pt. And as for the above-mentioned precious metals, it is preferred that it is colloid, and, as for the above-mentioned precious metals, it is preferred that it is Pd-Pt compound colloid.

[0011] An oxide containing Ce element, multiple oxides, and those mixtures can be used for a porosity oxide which contains Ce element at least. And it is preferred that oxidation catalyst material says metal with oxidation catalyst ability, such as the precious metals and a transition metal, and at least one sort chosen from an alkaline metal, alkaline-earth metals, and a rare earth element with oxidation catalyst material is contained in an exhaust gas purifying layer.

[0012] As for oxidation catalyst material supported by the above-mentioned porosity oxide, it is more preferred that it is a transition metal, and it is still more preferred that at least one sort chosen from La, K, and Ca is added by the above-mentioned  $\text{NO}_x$  adsorbent.

[0013]

[Embodiment of the Invention] The filter type catalyst for diesel emission gas purification of this invention has a filter body and an exhaust gas purifying layer.

[0014] A filter body is a ceramic honeycomb structured body, and has a gas stream ON hole, an effluence-of-gas hole, and a filter barrier that divides these and serves as a filter in the case of gas stream Tooru.

[0015] A ceramic honeycomb structured body consists of a cell complex of the shape of a nest of the bee which has a cell diameter about  $31 - 62 \text{ cells/cm}^2$  here, a cell hole is surrounded by a filter barrier and each cell of this cell complex is formed. A filter barrier has  $0.15 \text{ mm} - \text{about } 0.43 \text{ mm}$  of wall thickness.

[0016] It is the cell hole which the cell upstream end which a gas stream ON hole is a cell hole used as the entrance at the time of exhaust gas invading into a filter body, and is located in the exhaust gas upstream carried out the opening, and the weather strip of the cell downstream end located in the exhaust gas downstream was carried out, and was embarrassed. An effluence-of-gas hole is a cell hole used as the exit of exhaust gas, when exhaust gas circulates a filter body, and it is a cell hole in which the weather strip of the cell upstream end was carried out, it was embarrassed, and the cell downstream end carried out the opening. The exhaust gas which invaded into the filter body from the gas stream ON hole passes a filter barrier, is purified and is discharged from an effluence-of-gas hole.

[0017] The filter body can use what is formed with heat-resistant ceramics and made by the conventional methods, such as extrusion molding. Commercial DPF made from honeycomb type ceramics can also specifically be used, and the heat-resistant ceramics raw material generally used can be used as a raw material.

[0018] The exhaust gas purifying layer of this invention is provided with the following.

It is formed in the field of a filter barrier which divides a gas stream ON hole at least, and is a porosity oxide. Oxidation catalyst material.

$\text{NO}_x$  adsorbent.

[0019] The oxidation catalyst layer with which the exhaust gas purifying layer could also take one layer system in which the catalyst bed of one layer containing a porosity oxide, oxidation catalyst material, and  $\text{NO}_x$  adsorbent was formed, and oxidation catalyst material was supported by the porosity oxide, The multilayer structure more than two-layer [ by which  $\text{NO}_x$  adsorbing catalyst layer with which oxidation catalyst material was supported by

$\text{NO}_x$  adsorbent was laminated ] can also be taken.

[0020]An oxide, multiple oxides, and these mixtures can be used for a porosity oxide including Ce element at least. The porosity oxide can support oxidation catalyst material and can form an oxidation catalyst layer. As for the porosity oxide having contained Ce, itself oxidizes a particulate.

[0021]Although the oxidation catalyst material supported by the porosity oxide can be used as metal with oxidation catalyst ability, such as transition metals, such as the precious metals, such as Pt, Pd, and Rh, Fe, Co, Mn, nickel, it is preferred to consider it as a transition metal.

[0022]In addition to such oxidation catalyst material and a porosity oxide, to an exhaust gas purifying layer as a  $\text{NO}_x$  occlusion material, The thing which is chosen from alkaline metals, such as K, Na, Li, Cs, Ba, Ca, La, and Y, alkaline-earth metals, and a rare earth element and which include a kind at least and gives a  $\text{NO}_x$  occlusion reduction catalyst operation is also preferred.

[0023]As for an exhaust gas purifying layer, it is preferred to carry out the coat of per [ 50-300g ] 1 l. of filter bodies. If it increases more than this, the pressure loss of a filter will go up, and if it becomes less than this, the activity of a catalyst will fall.

[0024] $\text{NO}_x$  adsorbent has a thing with basicity, such as  $\text{ZrO}_2$ , zeolite, a spinel, and  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , or acid and basic both sexes, and what adsorbs  $\text{NO}_x$  in a low temperature region and is desorbed from  $\text{NO}_x$  by a pyrosphere can be used for it. For example,  $\text{ZrO}_2$  has the characteristic which adsorbs  $\text{NO}_x$  in a room temperature -300 \*\* temperature region, and is desorbed from  $\text{NO}_x$  in a temperature region (300 \*\* - 400 \*\*). By reference,  $\text{NO}_x$  desorption characteristic of  $\text{ZrO}_2$  is shown in drawing 1.

[0025]It is preferred to add at least one sort of La, K, and Ca to  $\text{NO}_x$  adsorbent. Adding especially to  $\text{ZrO}_2$  is preferred. The endurance of  $\text{NO}_x$  adsorbent improves by adding La, K, and Ca.

[0026]It is preferred to use the precious metals with oxidation catalyst ability, such as Pt, Pd, and Ag, as oxidation catalyst material supported by  $\text{NO}_x$  adsorbent. For example, since it has  $\text{NO}_x$  adsorption capacity in itself, it is preferred [ Pd ] to use Pd, when  $\text{NO}_x$  adsorption capacity wants to improve further. As for this oxidation catalyst material, it is preferred to use in the state of either [ one sort of ] the ammine system Pt or nitric acid Pd and two sorts of mixtures, and it is still more preferred to use in the state of the colloid Pt, Pt-Pd compound colloid or Pt colloid, and the mixture of nitric acid Pd.

[0027]Pt and Pd of colloid are supported with the state near a metal. For this reason, this Pt reaches, and since it can avoid the fault to which it oxidizes and catalytic activity falls even when it is exposed by calcination etc. under high temperature service after Pd was supported, it can hold higher activity.

[0028]The example of the particulate oxidizing form voice by the oxidation catalyst material and  $\text{NO}_x$  adsorbent in an exhaust gas purifying layer of this invention is shown in drawing 2. The particulate in exhaust gas flows into a filter body through the gas stream ON hole 1 from a cell upstream end, and is caught on the filter barrier 2. On the other hand, oxidation reaction is promoted by the catalysis of the oxidation catalyst material of the exhaust gas purifying layer 3, and NO in exhaust gas serves as  $\text{NO}_2$  by it.  $\text{NO}_2$  generated here is adsorbed by  $\text{NO}_x$  adsorbent in a low temperature region, and it is desorbed from it by a pyrosphere. A particulate is oxidized and burned by  $\text{NO}_2$  from which it was desorbed working as a gas oxidizer which oxidizes a particulate, reacting to a particulate, and generating  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$ .  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$  which were generated here pass a filter barrier along with a gas flow, and are discharged from an effluence-of-gas hole.

[0029]Under high temperature service, oxidation catalyst material promotes the particulate which touched the metal which has oxidation catalyst ability, and the reaction which generates  $\text{O}_2$  to  $\text{CO}_2$ , and oxidizes and burns a particulate. The porosity oxide having contained Ce also oxidizes a particulate. With the heat generated at this time, the activity of oxidation catalyst material increases further and its particulate oxidation combustion efficiency improves.

[0030]When  $\text{NO}_x$  occlusion material is contained in an exhaust gas purifying layer and  $\text{NO}_x$  occlusion reduction catalyst operation is given here, oxidation catalyst material, The oxidation reaction which generates  $\text{NO}_x$  from NO is promoted, and occlusion of the generated  $\text{NO}_x$  is carried out to  $\text{NO}_x$  occlusion material under air-fuel ratio lean atmosphere, and it is desorbed from it under an air-fuel ratio rich atmosphere.  $\text{NO}_x$  from which it was desorbed at this time also serves as a gas oxidizer which oxidizes a particulate.

[0031] In the low temperature region where particulate continuation oxidation is hard to be performed,  $\text{NO}_x$  adsorption layer is adsorbed by  $\text{NO}_x$  adsorbent and it is desorbed from  $\text{NO}_2$  generated from NO in exhaust gas by this composition in the high temperature region where particulate continuation oxidation is easy to be performed.  $\text{NO}_2$  from which it was desorbed participates in particulate oxidation as a gas oxidizer. By this, the filter catalyst for diesel emission gas purification of this invention can use efficiently  $\text{NO}_2$  generated from NO in exhaust gas.

[0032] Since oxidizing power is larger than  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$  of using  $\text{NO}_2$  as a gas oxidizer is effective in particulate oxidation reaction here.

[0033] When  $\text{NO}_2$  which is a gas oxidizer, and a particulate distance raise a particulate oxidation rate in the nearer one, they are advantageous. In this invention, since [ particulate ] the neighborhood \*\*\*\*\* dramatically, the time from  $\text{NO}_2$  generating to particulate oxidation is shortened, and, as for  $\text{NO}_2$  from which it is desorbed from  $\text{NO}_x$  adsorbent, a particulate oxidizes easily efficiently. In this invention, since  $\text{NO}_x$  adsorbent, oxidation catalyst material, and the porosity oxide containing Ce adjoin and temperature and the generated gaseous transfer are promptly performed between each, a particulate oxidation rate improves. In this invention, both the oxidation catalyst reaction between solid-solids and the oxidation reaction between solid-gases can be used by having used the gas oxidizer which consists not only of the solid acid-ized catalyst which consists of oxidation catalyst material as an oxidizer but of  $\text{NO}_2$  which burns a particulate. Particulate oxidation reaction is performed by higher frequency by this.

[0034] (Operation of an invention) In the exhaust gas clarifying filter type catalyst concerning this invention. The  $\text{NO}_x$  adsorbent which constitutes an exhaust gas purifying layer adsorbs  $\text{NO}_x$  at low temperature, it is desorbed from  $\text{NO}_x$  at an elevated temperature, and while  $\text{NO}_x$  from which it was desorbed oxidizes a particulate, oxidation catalyst material and the porosity oxide which contained Ce further also oxidize a particulate.

[0035]

[Example] Hereafter, an example and a comparative example explain this invention concretely.

The filter type catalyst for diesel emission gas purification of <example> this example has a filter body, the oxidation catalyst layer formed in the filter body, and  $\text{NO}_x$  adsorbing catalyst layer formed on the oxidation catalyst layer.

[0036] Commercial DPF made from honeycomb type cordierite was used for the filter body. This filter body is 30 mm x 30 mm of sections, and a thing 50 mm in length, and is a capacity of 35 ml, 304.8 micrometers of wall thickness, 60% of porosity, and cell density 47 cells/cm<sup>2</sup>.

[0037] An oxidation catalyst layer contains  $\text{CeO}_2$  with a mean particle diameter of 0.1 micrometer and Fe as oxidation catalyst material as a porosity oxide. This oxidation catalyst layer is formed in the filter barrier which divides the gas stream ON hole of a filter body, holds 150g per capacity of 1 l. of a filter body of  $\text{CeO}_2$ , and holds 5g per capacity of 1 l. of a filter body of Fe(s).

[0038]  $\text{NO}_x$  adsorbing catalyst layer contains  $\text{ZrO}_2$  as  $\text{NO}_x$  adsorbent, and the Pt-Pd compound precious metals as oxidation catalyst material. This  $\text{NO}_x$  adsorbing catalyst layer is formed on an oxidation catalyst layer, holds 120g per capacity of 1 l. of a filter body of  $\text{ZrO}_2$ , and supports Pt and every 1g per capacity of 1 l. of a filter body of Pd.

[0039] The manufacturing method of the filter type catalyst for diesel emission gas purification of an example is shown below.

[0040] Commercial DPF made from honeycomb type cordierite was prepared as a filter body. And the solution containing 40 % of the weight of  $\text{CeO}_2$  powder with a mean particle diameter of 0.1 micrometer was prepared, it poured in into the gas stream ON hole of said filter body, and  $\text{CeO}_2$  was made to hold on the inside and the surface of a filter barrier by carrying out vacuum suction from an effluence-of-gas hole after that. Then, the filter barrier was made to support  $\text{CeO}_2$  with drying at 120 \*\* and calcinating for 120 minutes at 500 \*\*.

Subsequently, Fe solution was prepared. Where this solution is held in temperature of 90 \*\*, the filter was dipped, and  $\text{CeO}_2$  of the filter barrier was made to support Fe. Then, it was made to dry at 120 \*\*, it calcinated for 120 minutes at 500 \*\*, and the oxidation catalyst layer was formed.

[0041] Subsequently, after preparing the solution containing 40 % of the weight of  $\text{ZrO}_2$  powder and making it hold to the oxidation catalyst layer of a filter barrier like the above, it dried at 120 \*\*, it calcinated for 120 minutes at 500 \*\*, and  $\text{ZrO}_2$  was made to support on an oxidation catalyst layer. After preparing the Pt-Pd compound precious-metals solution which consists of the colloid Pt and nitric acid Pd and making  $\text{ZrO}_2$  support like the above, it dried at 120 \*\*, it calcinated for 120 minutes at 500 \*\*, and  $\text{NO}_x$  adsorbing catalyst layer was formed.

[0042] By the above method, the filter type catalyst for diesel emission gas purification of the example was acquired. The filter type catalyst for diesel emission gas purification of this example is [ for using it for the evaluation test of the particulate oxidation rate mentioned later ] small.

The filter type catalyst for diesel emission gas purification of a <comparative example> book comparative example is what did not perform the process of forming  $\text{NO}_x$  adsorbing catalyst layer among the manufacturing processes of the filter type catalyst for diesel emission gas purification of an example, and other remaining portions are the same as an example. That is, the filter type catalyst for diesel emission gas purification of this comparative example has the same filter body as an example, and the oxidation catalyst layer formed in the filter body. An oxidation catalyst layer contains  $\text{CeO}_2$  as a porosity oxide, and Fe as oxidation catalyst material.

[0043] <An examination and evaluation> The evaluation test of the particulate oxidation rate was done using the particulate generator about the filter type catalyst for diesel emission gas purification in said example and the comparative example.

[0044] First, each diesel exhaust clarifying filter type catalyst of the example and the comparative example was attached to the particulate generator, 20% of  $\text{O}_2$  and 3% of  $\text{H}_2\text{O}$  and 600 ppm NO were contained, and the gas made into 100% in  $\text{N}_2$  was circulated for 30 minutes at 100 \*\*. After 30 minutes pass, carry out temperature up of the temperature to 350 \*\* in  $\text{N}_2$ , and after temperature is stabilized, contain 20% of  $\text{O}_2$ , and 3% of  $\text{H}_2\text{O}$ , and PATIKYUTO is added into the gas made into 100% in  $\text{N}_2$ . Said each diesel exhaust clarifying filter type catalyst was circulated.

[0045] At this time, for the filter type catalyst for diesel emission gas purification of an example and a comparative example. By making about 1 g [ per capacity of 1 l. of a filter body ] particulate catch beforehand, increasing the quantity of a particulate little by little from a small quantity after an appropriate time, and adding after an appropriate time. The particulate addition and combustion amount changed into the state which a pressure loss makes neither rise nor reduction equally where the pressure loss balanced.

[0046] The particulate oxidation rate in the filter type catalyst for diesel emission gas purification of the example in the state where this pressure loss balanced, and a comparative example was measured.

[0047] It hour [ in the filter type catalyst for diesel emission gas purification in the state where the pressure loss balanced / 1 ] (h) Hit, and particulate oxidation quantity of per capacity 1L of a filter body was made into the particulate oxidation rate. The capacity of the filter body expresses the quantity of Takashi of a filter body. Particulate inflow (g/h-L) to the filter type catalyst for diesel emission gas purification when, as for a particulate oxidation rate,  $\text{Ma} = \text{particulate oxidation rate (g/h-L)}$ ,  $e = \text{particulate collection (\%)}$  and efficiency, and  $M = \text{pressure loss balance}$

$\text{Ma} = e - M$  is satisfied when a definition is given.

[0048] The particulate oxidation rate of the filter type catalyst for diesel emission gas purification of an example and a comparative example called for by the above experiment is shown in drawing 3. The particulate oxidation rate of the filter type catalyst of the example which made  $\text{NO}_x$  adsorption layer form on an oxidation catalyst layer for diesel emission gas purification improved about 30% rather than the filter type catalyst for diesel emission gas purification of the comparative example in which only the oxidation catalyst layer was made to form. This by being desorbed from  $\text{NO}_2$  by which  $\text{ZrO}_2$  of  $\text{NO}_x$  adsorbent was adsorbed in the temperature region where particulate continuation oxidation is easy to be performed, Generated  $\text{NO}_2$  works efficiently as a gas oxidizer in particulate oxidation reaction, and is considered that the particulate oxidation rate improved.

[0049]

[Effect of the Invention] According to the filter type catalyst for diesel emission gas purification of this invention, it becomes possible by oxidizing a particulate, using  $\text{NO}_x$  in exhaust gas efficiently to raise a particulate oxidation rate.

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a graph which shows NO<sub>x</sub> desorption characteristic of NO<sub>x</sub> adsorbent.

[Drawing 2]It is an explanatory view which expresses the example of the particulate oxidizing form voice by the oxidation catalyst material and NO<sub>x</sub> adsorbent in the filter for diesel emission gas purification of this invention in

\*\*\*\*.

[Drawing 3]It is a graph which shows the particulate oxidation rate of the filter type catalyst for diesel emission gas purification of an example and a comparative example.

---

[Translation done.]

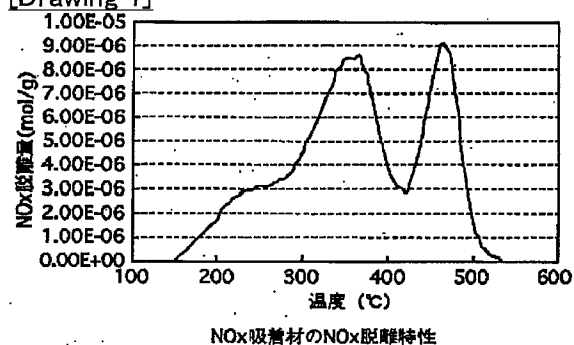
## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

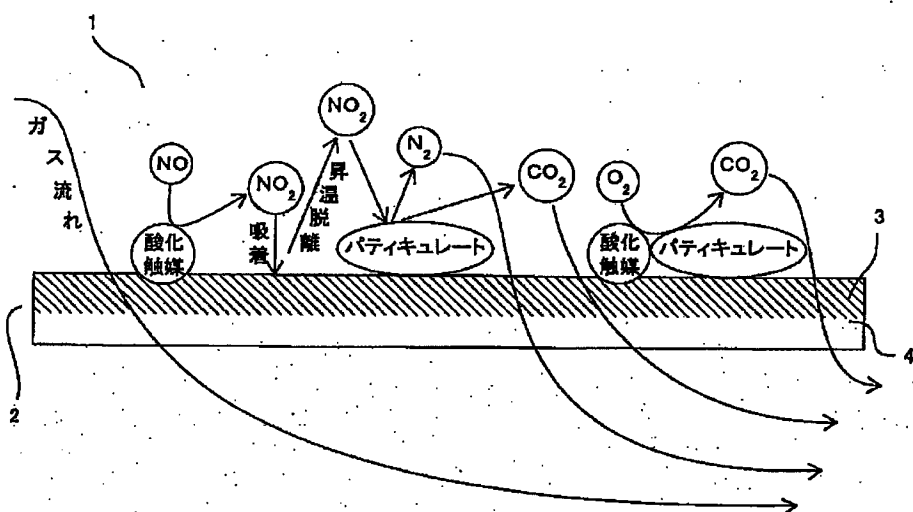
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

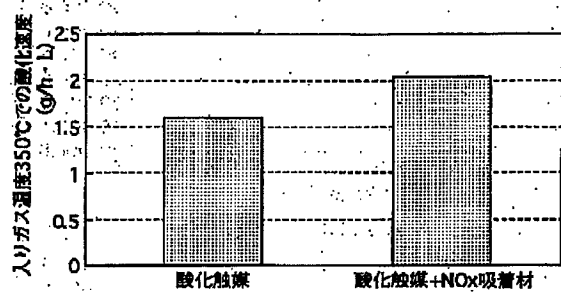
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



酸化触媒と酸化触媒+NOx吸着材のPM酸化速度の比較

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-190793

(P2003-190793A)

(43) 公開日 平成15年7月8日 (2003.7.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 0 1 J 23/89		B 0 1 J 23/89	A 3 G 0 9 0
B 0 1 D 53/86	Z A B	35/04	3 0 1 E 3 G 0 9 1
53/94		F 0 1 N 3/02	3 2 1 A 4 D 0 4 8
B 0 1 J 35/04	3 0 1	3/24	E 4 G 0 6 9
F 0 1 N 3/02	3 2 1	B 0 1 D 53/36	1 0 4 A
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-390262(P2001-390262)

(22) 出願日 平成13年12月21日 (2001.12.21)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 垣花 大

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒

(57) 【要約】

【課題】 バティキュレート酸化速度を向上させたディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒を得る。

【解決手段】 このディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒は、セラミックハニカム構造体であって、ガス流入孔と、ガス流出孔と、フィルタ隔壁とを持つフィルタ本体と、フィルタ隔壁の少なくともガス流入孔を区画する面に、NO<sub>x</sub>吸着剤と、NO<sub>x</sub>吸着剤に担持された酸化触媒材と、少なくともCe元素を含んでなる多孔質酸化物と、を含む排ガス浄化層とを有する。排ガス浄化層を構成するNO<sub>x</sub>吸着剤が低温でNO<sub>x</sub>を吸着し、高温でNO<sub>x</sub>を脱離し、脱離されたNO<sub>x</sub>がバティキュレートを酸化すると共に酸化触媒材およびCe元素を含んでなる多孔質酸化物もバティキュレートを酸化する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セラミックハニカム構造体であって、ガス流入孔と、ガス流出孔と、該ガス流入孔と該ガス流出孔を区画し、ガス流通の際のフィルタとなるフィルタ隔壁とを持つフィルタ本体と、

該フィルタ隔壁の少なくとも該ガス流入孔を区画する面に、 $\text{NO}_x$ 吸着剤と、該 $\text{NO}_x$ 吸着剤に担持された酸化触媒材と、少なくとも C e 元素を含んでなる多孔質酸化物と、を含む排ガス浄化層を有することを特徴とするディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒。

【請求項 2】 前記 $\text{NO}_x$ 吸着剤に担持された酸化触媒材は貴金属であることを特徴とする請求項 1 に記載のディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒。

【請求項 3】 前記貴金属は Pd および Pt から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 2 に記載のディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒。

【請求項 4】 前記貴金属はコロイド状であることを特徴とする請求項 3 に記載のディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒。

【請求項 5】 前記貴金属は Pd-Pt 複合コロイドであることを特徴とする請求項 4 に記載のディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒。

【請求項 6】 前記排ガス浄化層は、さらに、前記多孔質酸化物に担持された酸化触媒材を含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載のディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒。

【請求項 7】 前記多孔質酸化物に担持された酸化触媒材は、遷移金属であることを特徴とする請求項 6 に記載のディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒。

【請求項 8】 前記 $\text{NO}_x$ 吸着剤には、La, K, Ca から選ばれる少なくとも 1 種が添加されていることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 7 のいずれかに記載のディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒。

【請求項 9】 前記排ガス浄化層は、さらに、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素から選ばれる少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 8 のいずれかに記載のディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ディーゼルエンジンからの排ガス中に含まれるバディキュレート（粒子状物質）を捕集するとともに、排ガス中の有害成分を浄化するディーゼル排ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】ガソリンエンジンについては、排ガスの厳しい規制とそれに対処できる技術の進歩とにより、排ガス中の有害成分は確実に減少されてきている。しかし、ディーゼルエンジンについては、有害成分がバディキュレート（粒子状物質：炭素微粒子、サルフェート等

の硫黄系微粒子、高分子量炭化水素微粒子）として排出されるという特異な事情から、規制も技術の進歩もガソリンエンジンに比べて遅れている。

【0003】現在までに開発されているディーゼルエンジン用排ガス浄化装置としては、大きく分けてトラップ型の排ガス浄化装置（ウォールフロー）と、オープン型の排ガス浄化装置（ストレートフロー）とが知られている。このうちトラップ型の排ガス浄化装置としては、セラミック製の目封じタイプのハニカム体（ディーゼルバディキュレートフィルタ（以下DPFとする））が知られている。このDPFは、セラミックハニカム構造体のセル下流端の開口部を目詰めしたガス流入側セルと、セル上流端の開口部を目詰めしたガス流出側セルと、ガス流入側セルとガス流出側セルを区画し、ガス流通の際のフィルタとなるセル隔壁を持つものであり、セル隔壁の細孔で排ガスを濾過してセル隔壁にバディキュレートを捕集することで排出を抑制するものである。

【0004】さらに近年では、DPFのセル隔壁にアルミナなどからコート層を形成し、そのコート層に白金（Pt）などの酸化触媒を担持した連続再生式DPFが開発されている。この連続再生式DPFによれば、捕集されたバディキュレートが酸化触媒によって比較的低温で酸化・燃焼されるため、バディキュレートを捕集と同時にあるいは捕集と連続して燃焼させることでDPFを再生することができる。この連続再生式DPFは、触媒反応が比較的低温で生じること、およびバディキュレート捕集量が少ないうちに燃焼できることから、DPFに作用する熱応力が小さく、熱による破損が防止されるという利点がある。

【0005】このような連続再生式DPFとしては、様々なものが知られている。例えば特許 3012249 号公報には、排ガスから $\text{NO}_x$ を生成させる触媒モノリス体とDPFとを別々に設け、触媒モノリス体をフィルタ上流に配し、そこで生じた $\text{NO}_x$ によって下流のDPFで捕集されたバディキュレートを酸化するバディキュレート除去装置が開示されている。また、特公平 7-106290 号公報には、アルカリ土類金属酸化物に白金族金属を担持した酸化触媒をDPFにコートし、バディキュレートと触媒金属との間に起こる固体-固体間の反応を利用したバディキュレート連続酸化フィルタが開示されている。

【0006】しかし、このような連続再生式DPFにおいてもバディキュレートの酸化速度はまだ十分なものではなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情を考慮してなされたもので、バディキュレート酸化速度を向上させたディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒を得ることを目的とした。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決する本発明のディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒は、セラミックハニカム構造体であって、ガス流入孔と、ガス流出孔と、該ガス流入孔と該ガス流出孔を区画し、ガス流通の際のフィルタとなるフィルタ隔壁とを持つフィルタ本体と、該フィルタ隔壁の少なくとも該ガス流入孔を区画する面に、 $\text{NO}_x$ 吸着剤と、該 $\text{NO}_x$ 吸着剤に担持された酸化触媒材と、少なくともCe元素を含んでなる多孔質酸化物と、を含む排ガス浄化層を有することを特徴とする。

【0009】このディーゼル排ガスフィルタ型触媒を構成する排ガス浄化層は、その排ガス浄化層を構成する $\text{NO}_x$ 吸着剤が低温で $\text{NO}_x$ を吸着し、高温で $\text{NO}_x$ を脱離し、脱離された $\text{NO}_x$ がバティキュレートに酸化して除去すると共に $\text{NO}_x$ は $\text{N}_2$ に還元されて浄化される。

【0010】また、上記 $\text{NO}_x$ 吸着剤に担持された酸化触媒材は貴金属であることが好ましく、この貴金属はPdおよびPtから選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。そして上記貴金属はコロイド状であることが好ましく、上記貴金属はPd-Pt複合コロイドであることが好ましい。

【0011】さらに、少なくともCe元素を含んでなる多孔質酸化物は、Ce元素を含む酸化物、複合酸化物およびそれらの混合物を用いることができる。そして、酸化触媒材は貴金属や遷移金属などの酸化触媒能を持つ金属をいい、排ガス浄化層には酸化触媒材とともに、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素から選ばれる少なくとも1種が含まれることが好ましい。

【0012】上記多孔質酸化物に担持された酸化触媒材は、遷移金属であることがより好ましく、上記 $\text{NO}_x$ 吸着剤には、La, K, Caから選ばれる少なくとも1種が添加されていることがさらに好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明のディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒は、フィルタ本体と排ガス浄化層とを有する。

【0014】フィルタ本体はセラミックハニカム構造体であって、ガス流入孔と、ガス流出孔と、これらを区画し、ガス流通の際のフィルタとなるフィルタ隔壁とを有する。

【0015】ここでセラミックハニカム構造体は、 $31 \sim 62 \text{ cells/cm}^2$ 程度のセル径を有する蜂の巣状のセル複合体からなるものであり、該セル複合体の各セルはセル孔がフィルタ隔壁によって囲まれて形成される。フィルタ隔壁は $0.15 \text{ mm} \sim 0.43 \text{ mm}$ 程度の壁厚を持つ。

【0016】またガス流入孔とは、排ガスがフィルタ本体に侵入する際の入口となるセル孔であり、排ガス上流側に位置するセル上流端が開口し、排ガス下流側に位置するセル下流端が目詰めされて閉口したセル孔である。

ガス流出孔とは、排ガスがフィルタ本体を流通する際に排ガスの出口となるセル孔であり、セル上流端が目詰めされて閉口し、セル下流端が開口したセル孔である。ガス流入孔からフィルタ本体に侵入した排ガスはフィルタ隔壁を通過し、浄化されてガス流出孔から排出される。

【0017】フィルタ本体は耐熱性セラミックスで形成されており押出し成形等の従来の方法で作られたものを使用できる。具体的には市販のハニカム型セラミック製DPFを使用することもでき、原料としては一般的に使用される耐熱性セラミックス原料を用いることができる。

【0018】本発明の排ガス浄化層は、フィルタ隔壁の少なくともガス流入孔を区画する面に形成され、多孔質酸化物と、酸化触媒材と、 $\text{NO}_x$ 吸着剤とを含む。

【0019】排ガス浄化層は、多孔質酸化物と酸化触媒材と $\text{NO}_x$ 吸着剤とを含む1層の触媒層を形成した1層構造をとることもできるし、多孔質酸化物に酸化触媒材が担持された酸化触媒層と、 $\text{NO}_x$ 吸着剤に酸化触媒材が担持された $\text{NO}_x$ 吸着触媒層とが積層された2層以上の多層構造をとることもできる。

【0020】多孔質酸化物は、少なくともCe元素を含み、酸化物、複合酸化物およびこれらの混合物を用いることができる。多孔質酸化物は、酸化触媒材を担持して酸化触媒層を形成することができる。Ceを含んだ多孔質酸化物は、それ自体がバティキュレートを酸化する。

【0021】多孔質酸化物に担持される酸化触媒材は、Pt, Pd, Rh等の貴金属や、Fe, Co, Mn, Ni等の遷移金属などの酸化触媒能を持つ金属とすることができるが、遷移金属とすることが好ましい。

【0022】また、排ガス浄化層にこのような酸化触媒材と多孔質酸化物に加えて、 $\text{NO}_x$ 吸蔵材として、K, Na, Li, Cs, Ba, Ca, La, Yなどのアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素から選ばれる少なくとも一種を含ませ、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元触媒作用を付与することも好ましい。

【0023】排ガス浄化層は、フィルタ本体1リットルあたり $50 \sim 300 \text{ g}$ をコートすることが好ましい。これより多くなるとフィルタの圧損が上昇し、これより少なくなると触媒の活性が低下する。

【0024】 $\text{NO}_x$ 吸着剤は、 $\text{ZrO}_2$ 、ゼオライト、スピネル、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 等の塩基性を持つものまたは酸性および塩基性の両性を持つもので、低温域で $\text{NO}_x$ を吸着し高温域で $\text{NO}_x$ を脱離するものが使用できる。例えば $\text{ZrO}_2$ は、室温 $\sim 300^\circ\text{C}$ の温度域で $\text{NO}_x$ を吸着し、 $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ の温度域で $\text{NO}_x$ を脱離する特性を持つ。参考までに、 $\text{ZrO}_2$ の $\text{NO}_x$ 脱離特性を図1に示す。

【0025】また、 $\text{NO}_x$ 吸着剤にLa, K, Caの少なくとも1種を添加することが好ましい。特に $\text{ZrO}_2$ に添加することが好ましい。La, K, Caを添加する

ことで、 $\text{NO}_x$ 吸着剤の耐久性が向上する。

【0026】 $\text{NO}_x$ 吸着剤に担持される酸化触媒材としては、Pt、Pd、Agなどの酸化触媒能を持つ貴金属を用いることが好ましい。例えばPdは、それ自体に $\text{NO}_x$ 吸着能を持つことから、 $\text{NO}_x$ 吸着能をさらに向上させたい場合はPdを用いることが好ましい。さらに該酸化触媒材は、アンミン系Ptおよび硝酸Pdのどちらか1種あるいは2種の混合物の状態を用いることが好ましく、また、コロイドPt、Pt-Pd複合コロイド、もしくはPtコロイドと硝酸Pdの混合物の状態を用いることがより好ましい。

【0027】コロイド状のPtやPdはメタルに近い状態で担持される。このため該PtおよびPdは担持された後に焼成などによって高温条件下にさらされた場合でも、酸化されて触媒活性が低下する不具合を回避できるため、より高い活性を保持できる。

【0028】図2に本発明の排ガス浄化層における酸化触媒材と $\text{NO}_x$ 吸着剤とによるバティキュレートの酸化形態の例を示す。排ガス中のバティキュレートはセル上流端からガス流入孔1を通してフィルタ本体に流入し、フィルタ隔壁2上に捕集される。一方、排ガス中のNOは、排ガス浄化層3の酸化触媒材の触媒作用によって酸化反応が促進され $\text{NO}_2$ となる。ここで生成した $\text{NO}_2$ は、低温域では $\text{NO}_x$ 吸着剤によって吸着され、高温域では脱離される。脱離した $\text{NO}_2$ はバティキュレートを酸化させる気体酸化剤として働き、バティキュレートと反応して $\text{N}_2$ や $\text{CO}_2$ を生成することでバティキュレートを酸化・燃焼させる。ここで生成した $\text{N}_2$ や $\text{CO}_2$ は、ガス流れに沿ってフィルタ隔壁を通過してガス流出孔より排出される。

【0029】また酸化触媒材は、高温条件下で酸化触媒能を有する金属と接したバティキュレートと $\text{O}_2$ から $\text{CO}_2$ を生成する反応を促進して、バティキュレートを酸化・燃焼させる。また、Ceを含んだ多孔質酸化物もバティキュレートを酸化する。この時発生する熱により酸化触媒材の活性はさらに高まり、バティキュレートの酸化燃焼効率が向上する。

【0030】ここで、排ガス浄化層に $\text{NO}_x$ 吸蔵材が含まれ $\text{NO}_x$ 吸蔵還元触媒作用が付与されている場合、酸化触媒材は、NOから $\text{NO}_x$ を生成する酸化反応を促進し、生成した $\text{NO}_x$ は空燃比リーン雰囲気下で $\text{NO}_x$ 吸蔵材に吸蔵され、空燃比リッチ雰囲気下で脱離する。この時脱離された $\text{NO}_x$ もまたバティキュレートを酸化させる気体酸化剤となる。

【0031】この構成により、排ガス中のNOから生成した $\text{NO}_2$ は、バティキュレートの連続酸化が行われ難い低い温度域においては、 $\text{NO}_x$ 吸着剤によって $\text{NO}_x$ 吸着層に吸着され、バティキュレート連続酸化が行われ易い高い温度域で脱離する。脱離した $\text{NO}_2$ は、気体酸化剤としてバティキュレートの酸化に関与する。このこと

により、本発明のディーゼル排ガス浄化用フィルタ触媒は、排ガス中のNOから生成した $\text{NO}_2$ を効率よく利用することができる。

【0032】ここで $\text{NO}_2$ は $\text{O}_2$ よりも酸化力が大きいため、 $\text{NO}_2$ を気体酸化剤として使用することはバティキュレート酸化反応において有効である。

【0033】さらに、気体酸化剤である $\text{NO}_2$ とバティキュレートの距離は近い方がバティキュレート酸化速度を向上させる上で有利である。本発明では、 $\text{NO}_x$ 吸着剤より脱離される $\text{NO}_2$ は、バティキュレートの非常に近くに脱離されるため、 $\text{NO}_2$ 発生からバティキュレート酸化までの時間が短縮されて、バティキュレートが効率よく酸化され易い。また本発明では、 $\text{NO}_x$ 吸着剤と酸化触媒材とCeを含む多孔質酸化物とが隣接し、それぞれの間で、温度や発生した気体の伝達が速やかに行われるため、バティキュレート酸化速度が向上する。また本発明では、バティキュレートを燃焼させる酸化剤として、酸化触媒材からなる固体酸化触媒だけでなく $\text{NO}_2$ からなる気体酸化剤を用いたことで、固体-固体間の酸化触媒反応と、固体-気体間の酸化反応の両方を用いることができる。このことによって、バティキュレート酸化反応がより高い頻度で行われる。

【0034】(発明の作用) 本発明に係る排ガス浄化用フィルタ型触媒では、排ガス浄化層を構成する $\text{NO}_x$ 吸着剤が低温で $\text{NO}_x$ を吸着し、高温で $\text{NO}_x$ を脱離し、脱離された $\text{NO}_x$ がバティキュレートを酸化するとともに、酸化触媒材、さらにはCeを含んだ多孔質酸化物もバティキュレートを酸化する。

【0035】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

<実施例> 本実施例のディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒は、フィルタ本体と、フィルタ本体に形成された酸化触媒層と、酸化触媒層上に形成された $\text{NO}_x$ 吸着触媒層を有する。

【0036】フィルタ本体は、市販のハニカム型コージエライト製DPFを用いた。このフィルタ本体は、断面30mm×30mm、長さ50mmのものであって、容積35ml、壁厚304.8μm、気孔率60%、セル密度47cells/cm<sup>2</sup>である。

【0037】酸化触媒層は多孔質酸化物として平均粒径0.1μmのCeO<sub>2</sub>と、酸化触媒材としてのFeとを含む。この酸化触媒層は、フィルタ本体のガス流入孔を区画するフィルタ隔壁に形成され、CeO<sub>2</sub>をフィルタ本体の容積1リットルあたり150g保持し、Feをフィルタ本体の容積1リットルあたり5g保持する。

【0038】また、 $\text{NO}_x$ 吸着触媒層は、 $\text{NO}_x$ 吸着剤としてのZrO<sub>2</sub>と、酸化触媒材としてのPt-Pd複合貴金属とを含む。この $\text{NO}_x$ 吸着触媒層は、酸化触媒層上に形成され、ZrO<sub>2</sub>をフィルタ本体の容積1リット

ルあたり120g保持し、PtおよびPdをフィルタ本体の容積1リットルあたり1gずつ担持する。

【0039】以下に実施例のディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒の製作方法を示す。

【0040】フィルタ本体として市販のハニカム型コージュライト製DPFを用意した。そして平均粒径0.1μmのCeO<sub>2</sub>粉末40重量%を含む溶液を調製し、前記フィルタ本体のガス流入孔内に注入し、その後にガス流出孔から真空吸引することによりCeO<sub>2</sub>をフィルタ隔壁の内部および表面に保持させた。この後、120℃で乾燥し、500℃で120分間焼成することでフィルタ隔壁にCeO<sub>2</sub>を担持させた。次いで、Fe溶液を調製した。この溶液を温度90℃に保持した状態でフィルタを浸し、Feをフィルタ隔壁のCeO<sub>2</sub>に担持させた。この後、120℃で乾燥させ、500℃で120分間焼成して酸化触媒層を形成した。

【0041】次いで、ZrO<sub>2</sub>粉末40重量%を含む溶液を調製し、前記と同様にフィルタ隔壁の酸化触媒層に保持させた後、120℃で乾燥し、500℃で120分間焼成して酸化触媒層上にZrO<sub>2</sub>を担持させた。さらに、コロイドPtおよび硝酸PdからなるPt-Pd複合貴金属溶液を調製し、前記と同様にZrO<sub>2</sub>に担持させた後、120℃で乾燥し、500℃で120分間焼成してNO<sub>x</sub>吸着触媒層を形成した。

【0042】以上の方法により、実施例のディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒を得た。尚、本実施例のディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒は、後述するバティキュレート酸化速度の評価試験に使用するための小型のものである。

<比較例>本比較例のディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒は、実施例のディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒の製作工程のうち、NO<sub>x</sub>吸着触媒層を形成する工程を行わなかったもので、残りの他の部分は実施例と同じである。すなわち本比較例のディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒は実施例と同じフィルタ本体と、フィルタ本体に形成された酸化触媒層とを有する。酸化触媒層は多孔質酸化物としてのCeO<sub>2</sub>と、酸化触媒材としてのFeとを含む。

【0043】<試験・評価>前記実施例および比較例でのディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒についてバティキュレート発生装置を用いてバティキュレート酸化速度の評価試験を行った。

【0044】まず、バティキュレート発生装置に実施例及び比較例の各ディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒を取付け、20%のO<sub>2</sub>、3%のH<sub>2</sub>Oおよび600ppmのNOを含有し、N<sub>2</sub>にて100%とした気体を、100℃で30分間流通させた。30分が経過した後N<sub>2</sub>中にて温度を350℃に昇温させ、温度が安定した後、20%のO<sub>2</sub>と3%のH<sub>2</sub>Oを含有し、N<sub>2</sub>にて100%とした気体にバティキュートを添加して、前記各デ

ィーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒に流通させた。

【0045】このとき、実施例及び比較例のディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒に、あらかじめフィルタ本体の容積1リットルあたり約1gのバティキュレートを捕捉させておき、しかる後にバティキュレートを少量から少しずつ増量して添加することで、バティキュレートの添加量と燃焼量が等しく圧損が上昇も減少もしない、圧損がバランスした状態にした。

【0046】この、圧損がバランスした状態の実施例及び比較例のディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒におけるバティキュレート酸化速度を測定した。

【0047】圧損がバランスした状態のディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒における1時間(h)あたり、フィルタ本体の容積1Lあたりのバティキュレート酸化量をバティキュレート酸化速度とした。なお、フィルタ本体の容積とはフィルタ本体の高の量を表している。バティキュレート酸化速度は、

Ma = バティキュレート酸化速度 (g/h・L)、

e = バティキュレート捕集効率 (%)、

M = 圧損がバランスした時のディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒へのバティ

キュレート流入量 (g/h・L)

と定義した時、Ma = e・Mを満足させる。

【0048】以上の実験によって求められた実施例及び比較例のディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒のバティキュレート酸化速度を図3に示す。酸化触媒層上にNO<sub>x</sub>吸着層を形成させた実施例のディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒は、酸化触媒層のみを形成させた比較例のディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒よりもバティキュレート酸化速度が約30%向上した。これは、NO<sub>x</sub>吸着剤のZrO<sub>2</sub>に吸着されたNO<sub>2</sub>が、バティキュレート連続酸化が行われ易い温度域で脱離されることにより、生成したNO<sub>2</sub>がバティキュレート酸化反応において気体酸化剤として効率よく働き、バティキュレート酸化速度が向上したものである。

【0049】

【発明の効果】本発明のディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒によれば、排ガス中のNO<sub>x</sub>を効率よく利用してバティキュレートを酸化することで、バティキュレート酸化速度を向上させることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

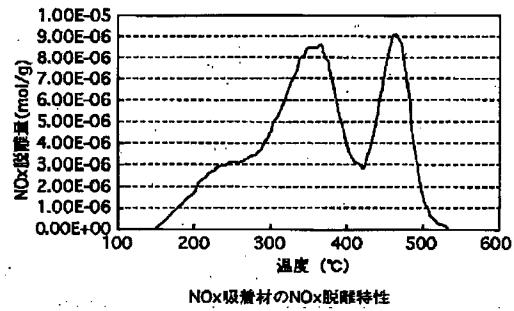
【図1】NO<sub>x</sub>吸着剤のNO<sub>x</sub>脱離特性を示すグラフである。

【図2】本発明のディーゼル排ガス浄化用フィルタにおける酸化触媒材とNO<sub>x</sub>吸着剤によるバティキュレートの酸化形態の例を模式的に表す説明図である。

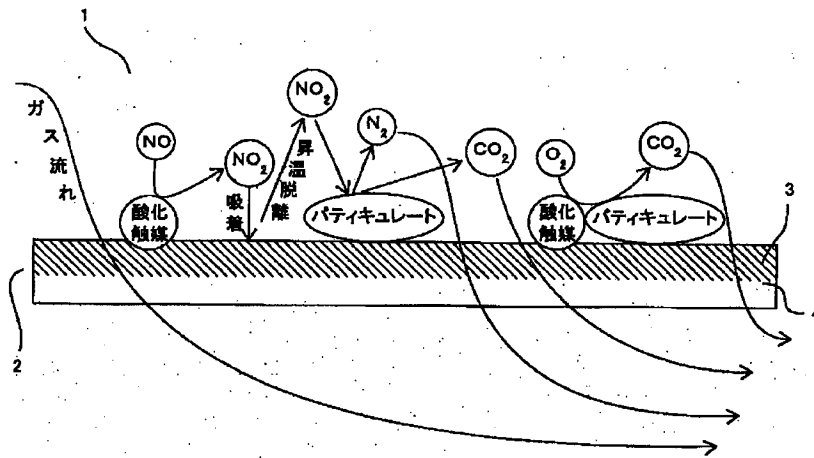
【図3】実施例及び比較例のディーゼル排ガス浄化用フィルタ型触媒のバティキュレート酸化速度を示すグラフである。



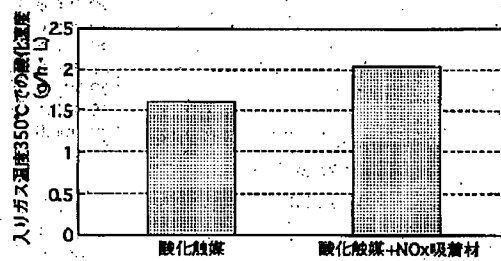
【図1】



【図2】



【図3】



酸化触媒と酸化触媒+NOx吸着材のPM酸化速度の比較

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
F 0 1 N 3/24

識別記号

F I  
B 0 1 D 53/36

ターマコード (参考)

1 0 4 B  
Z A B

F ターム (参考) 3G090 AA03 BA01  
3G091 AA18 AB06 AB09 AB13 BA13  
BA14 GB05W GB06W GB07W  
GB09Y GB10Y HA15  
4D048 AA06 AA13 AA14 AA18 AB01  
AB05 BA02Y BA10X BA14Y  
BA18Y BA19X BA30X BA31X  
BA32Y BA33Y BA38 BA41X  
BB02 BB14 CC47 EA04  
4G069 AA03 BA05A BA05B BA13A  
BA13B BB02A BB02B BB04A  
BB04B BC01A BC03A BC08A  
BC09A BC29A BC32A BC38A  
BC42A BC43A BC43B BC66B  
BC69A BC72A BC75A BC75B  
CA02 CA03 CA07 CA08 CA13  
CA14 CA15 CA18 EA19 EA27  
EB12Y EB14Y EB15Y EB19